

<JP-A-11-34494>

Claims

1. A photothermal conversion material, being characterized by comprising a laser absorptive dye, a binder, and a stratiform inorganic compound.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-34494

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Q

5/40

B 4 1 N 1/14

5/38

B 4 1 M 5/26

F

B 4 1 N 1/14

1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-196061

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高橋 洋之介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 光熱変換材料

(57) 【要約】

【課題】 レーザー光の吸収率を高くすることによって光熱変換層の感度を向上させ、コストダウンを図ることができる光熱変換層を有する光熱変換材料を提供する。

【解決手段】 レーザー吸収色素およびバインダーと層状の無機化合物とを含有する光熱変換層を有する光熱変換材料である。光熱変換層に含有される層状の無機化合物は、水膨潤性の合成雲母であることが望ましく、水膨潤性の合成雲母は、アスペクト比100以上であり、光熱変換層における水膨潤性の合成雲母とレーザー色素およびバインダーとの重量比が、1/100～55/1000であることが望ましい。この光熱変換材料は、特に熱転写材料に好適に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レーザー吸収色素およびバインダーと層状の無機化合物とを含有する光熱変換層を有することを特徴とする光熱変換材料。

【請求項 2】 前記層状の無機化合物が、水膨潤性の合成雲母であることを特徴とする請求項 1 に記載の光熱変換材料。

【請求項 3】 前記水膨潤性の合成雲母が、アスペクト比 100 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光熱変換材料。

【請求項 4】 前記水膨潤性の合成雲母とレーザー色素およびバインダーとの重量比が、 $1/100 \sim 55/1000$ であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載の光熱変換材料。

【請求項 5】 前記光熱変換層が、熱転写材料に設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の光熱変換材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光熱変換材料に関する、さらに詳しくは、レーザー光による光エネルギーを熱エネルギーに変換することによって熱記録等を行う材料、特に印刷分野におけるデジタルカラープルーフ、デジタル印刷版等に好適な光熱変換材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 グラフィックアーツ分野においては、カラー原稿からリスフィルムにより一組の色分解フィルムを出力し、それを用いて印刷版焼付けが行われるが、本印刷を行う前に、色分解フィルムからカラープルーフを作成し、色分解工程での誤りのチェック、色補正の必要性チェック等が一般に行われている。このカラープルーフ用の材料としては、印刷物との近似性から、印刷本紙上での画像形成と共に、色材として顔料の使用が好ましいとされている。

【0003】 さらに中間調画像の高再現性を可能にする高解像力、および高い工程安定性と共に近年は現像液を使用しない乾式プルーフ作成法が要望されている。また、最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作成する材料の要求が高まっている。

【0004】 高画質のカラープルーフを得るためには、一般的には 150 線/インチ以上の網点画像を再現させる必要がある。そのためには、デジタル信号から高画質の網点を記録するためにデジタル信号で変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザー光が使用される。

【0005】 このようなレーザー光を利用して多色画像形成する方法として、支持体上にレーザー光を吸収して熱に変換する層（光熱変換層）、色材、ポリマーバインダー等を含む熱転写型画像形成層がこの順に設けられた

材料を用い、レーザー光の吸収により生じた熱により画像形成層を受像体への付着、転写させることにより画像を形成する方法が知られている。

【0006】 このよう画像形成方法において、特開昭 63-319191 号公報には光熱変換層にレーザー熱転写に適した光熱変換用色素として各種の化合物が記載されている。しかし、一般にレーザーのパワーが小さいため、材料側から効率よく光熱変換、記録可能な材料が必要とされている。

10 【0007】 効率よく、光熱変換、転写が可能な光熱変換可能な材料としては、例えば、カーボンブラックをバインダーの中に分散した光熱変換層が知られている。しかし、このような光熱変換層を有する光熱変換材料においては、熱転写時において、カーボンブラックの飛散等により受像シート等が変色する問題がある。

【0008】 また、Sn、Bi、Te、Sb 等の金属蒸着膜を用いた光熱変換層を用いる例もある。しかし、この光熱変換層を有する熱転写シートの場合、レーザー光の反射率が高く光熱変換層の感度が低下する問題があり、さらに金属蒸着層の転写によってカブリが生じやすい。また、一般に金属蒸着膜を成膜させるには、真空蒸着装置等の大型の設備を要し、製造コストが高くなる嫌がある。赤外線吸収色素を有する光熱変換層の場合、金属と同等のレーザー光吸収率とするためには、金属の場合に比べて膜厚を大きくする必要があり、この結果、感度が低下する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、レーザー光の吸収率を高くすることによって光熱変換層の感度を向上させ、しかもコストダウンを図ることができる光熱変換層を有する光熱変換材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記した目的は、レーザー吸収色素およびバインダーと層状の無機化合物とを含有する光熱変換層を有することを特徴とする光熱変換材料によって達成される。層状の無機化合物は、水膨潤性の合成雲母であることが望ましく、水膨潤性の合成雲母は、アスペクト比 100 以上であることが望ましい。光熱変換層における水膨潤性の合成雲母とレーザー色素およびバインダーとの重量比が、 $1/100 \sim 55/1000$ であることが望ましい。また、この光熱変換材料は、特に熱転写材料に好適に使用される。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の光熱変換材料を熱転写シートとして使用する場合、熱転写シートの支持体としては、光熱変換層、画像形成層を機械的に支持する働きを有するので、その材質は機械的強度が強く、耐熱性を有すると共に有機溶媒に対する耐性の大きな材質が好ましい。また、光照射を支持体側から行う場合には、光波長

に対して支持体の光透過率が大きい必要があり、さらに光源としてレーザーを使用し、 $10\mu\text{m}$ 以下のスポットに絞り込む場合には、支持体の複屈折率が小さいことが望ましい。支持体の厚みについては上記の特性を有していれば、シート状、板状いずれでもよく、その使用目的に応じて使用される。一般的な用途としては、シート状の支持体が好適に用いられ、その際には $5\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $25\sim 150\mu\text{m}$ の厚みが用いられる。

【0012】支持体の材質としては、一般的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の高分子化合物を挙げることができ、特に二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度、熱に対する寸法安定性の点で好ましい。

【0013】支持体の表面には、光熱変換層との密着性を上げるためにグロー放電処理、コロナ放電処理等の物理的な表面処理が施されてよい。また、必要に応じて支持体と光熱変換層の間に下塗り層を設けてもよい。下塗り層としては、支持体と光熱変換層の両者の間の密着性が大きいものが望ましく、また、支持体の熱伝導による感度低下を小さくするためには、ポリスチレン等の熱伝導率の小さな材料が好ましい。これらの条件、および光熱変換層の塗布溶媒に対する耐性を考慮して、被膜性のある材料から適宜選定される。その厚みは、特に制限はないが、通常は $0.01\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ が好ましい。また、支持体の、光熱変換層とは反対面に必要に応じて、例えば、反射防止層塗布等、各種処理がなされていてもよい。

【0014】本発明に用いる光熱変換層は、光源から照射されるレーザー光による光エネルギーを熱エネルギーに変換する働きを有する。このレーザー光は、半導体レーザー、YAGレーザー等の固体レーザーを使用することが望ましい。光熱変換層には、少なくともレーザー吸収色素、層状の無機化合物、バインダーが含有される。レーザー吸収色素としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、アントラキノン色素、ピリリウム色素等の可視～赤外域の波長領域で吸収する色素が望ましい。

【0015】本発明における層状の無機化合物としては、膨潤性無機層状化合物が好ましく、これらの化合物としては、例えば、ベントナイト、ヘクトライト、サポナイト、ビーデライト、ノントロナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリナイト等の膨潤性粘土鉱物類、膨潤性合成雲母、膨潤性合成スメクタイト等が挙げられる。これらの膨潤性無機層状化合物は $10\sim 15$ オングストロームの厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物よりも著しく大きい。その結果、格子層は正荷電不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の

陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ 等の場合、イオン半径が小さいため、層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイト及び膨潤性合成雲母はその傾向が強く本発明の目的には好ましい。特に水膨潤性の合成雲母が好ましい。

【0016】本発明に用いる水膨潤性の合成雲母としては、
 Na テトラシクマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
 Na 又は Li テニオライト $(\text{NaLi})\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
 Na 又は Li ヘクトライト $(\text{NaLi})/3\text{Mg}_2/3\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等が挙げられる。

【0017】本発明において好ましく用いられる水膨潤性の合成雲母のサイズは厚さが $1\sim 50\text{nm}$ 、面サイズが $1\sim 20\mu\text{m}$ である。拡散制御のためには、厚さは薄ければ薄いほど良く、平面サイズは塗布面の平滑性及び透明性を悪化しない範囲で大きいほど良い。従ってアスペクト比は100以上、好ましくは200以上、特に好ましくは500以上である。

【0018】本発明の光熱変換層においては、レーザー吸収色素カチオンが雲母の劈開面に吸着し、これらのレーザー吸収色素が光熱変換層中で規則性のある配列をしているため、レーザー光の光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換できるので光熱変換層の感度が向上するものと思われる。

【0019】また、レーザー光吸収色素を用いる場合、これらは一般に被膜強度、すなわち、凝集力が小さく、剥離方式で現像するために光熱変換層にバインダーが用いられる。そのようなバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマー、ポリスチレン、アクリル、その他の疎水性ポリマーが使用できるが、層状の無機化合物、特に水膨潤性の合成雲母を膨潤、劈開、分散させる上で親水性ポリマーが望ましい。

【0020】水膨潤性の合成雲母の含有量は、光熱変換層においては、雲母/レーザー吸収色素+バインダーの重量比率が $1/100\sim 55/100$ 、より好ましくは $5/100\sim 30/100$ の範囲であることが望ましい。水膨潤性の合成雲母の含有量が $1/100$ より少ないと、光熱変換層における感度の向上の効果が少なく、 $55/100$ より多いと、光熱変換層のひび割れが発生しやすい。また、光熱変換層におけるレーザー吸収色素/バインダーの重量比率は、 $1/10\sim 3/1$ 、より好ましくは $1/3\sim 2/1$ の範囲にあることが望ましい。レーザー吸収色素の含有量が $1/10$ より少ないと、光熱変換層の感度向上の効果が少なく、 $3/$

1 よりも多いと、熱転写時、レーザー吸収色素を熱転写して混色が生じやすくなる。

【0021】光熱変換層の厚みは、0.03～1.0 μ m、好ましくは0.05～0.5 μ mであり、本発明においては、光熱変換層の感度が向上するので光熱変換層の薄膜化を図ることができ、この面からのコストダウンが図られる。

【0022】光熱変換層を支持体上に設けるには、公知の方法により行うことができる。すなわち、レーザー吸収吸収色素、水膨潤性の合成雲母等の層状の無機化合物、バインダー等を有機溶媒、イオン交換水に十分に溶解し、かつ分散し、ホエラー、スピナー等の回転塗布法、グラビヤ、ドクターブレード等を用いたウェブ塗布法、ディップコート等の方法により塗布する。有機溶媒としては、アルコール、ケトン類、セロソルブアセテート等が好適である。

【0023】本発明において、熱転写シートの場合、支持体の上に前記した光熱変換層を設け、この光熱変換層上に画像形成層が設けられる。画像形成層の材料としては、画像を可視化するために、色材、およびバインダーの混合物が好適に用いられる。色材としては、顔料、染料が使用される。顔料は、一般に有機顔料と無機顔料に大別され、前者は塗膜の透明性、後者は一般に隠蔽性に優れる特性を有する。

【0024】印刷色校正用に使用する場合には、印刷インキに使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと一致もしくはこれらに近似した色調の有機顔料が好適に使用される。その他金属粉、蛍光顔料もその目的に応じて使用される。好適に使用される顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系等のスレン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリン系等が挙げられる。

【0025】画像形成層は、その被膜性と脆さ等を制御するため、少なくとも1種の結合剤を含む。また、結合剤は上記の塗膜のレオロジカルな性質を制御するためと分散系の顔料を安定化させるためにも使用される。代表的には顔料と結合剤または結合剤の一部が、所望の粒径が得られるまでミルの中で粉碎される。

【0026】粉碎されたペーストを溶媒または溶媒混合物によって希釈して、所望の粘度の分散物を得る。画像状照射部、および非照射部に対応して画像形成層を選択的に転写し、高画質の画像を得るために、本発明に用いる画像形成層塗膜の剪断破壊力および伸びは共に小さいことが好ましい。そのためには、画像形成層に適した結合剤中の少なくとも1種は、剥離現像温度において脆性であることが望ましい。この観点から、少なくとも結合剤の1種はガラス転移温度 T_g を有するポリマーの場合には、ガラス転移温度 T_g が少なくとも常温以上であることが好ましい。

10

*【0027】画像形成層は、顔料および結合剤と共に脆く、一色のみの高画質を得る上では、良好な特性を有するが、受像体上に既に形成されている画像の上に、別の画像を記録、転写、接着し多色化させる場合、強い加圧もしくは加熱条件が必要となり、記録装置が複雑、高価になりやすい。このような場合、画像形成層に可塑剤を添加して被膜の接着性、凝集力の制御を行うことができる。なお、画像形成層には、界面活性剤、増粘剤、分散安定剤、接着促進剤、その他の添加剤を含むこともできる。

【0028】本発明における熱転写シートに対して用いられる受像シートは、公知のものがいずれも使用可能であるが、画質、記録感度等の性能面で支持体上に高分子を主体とした受像層を設けた構造が望ましい。このような受像シートとしては、記録画像をそのまま最終画像として使用する場合と、形成された画像を別の受像体に再転写して使用するための中間受像シートの二種類があり、これらのいずれの場合でも支持体もしくは受像層と支持体との間の中間層がクッション性を有することが好ましい。このような受像シートとして特開昭61-189535号公報、特開平9-71059号公報に記載の受像シートを好適に用いることができる。

【0029】本発明の光熱変換材料は、上記した光熱転写シートの他に、光エネルギーを熱エネルギーに変換することによって、画像記録等を行う分野にも使用できることはいうまでもない。このような分野として熱を利用して記録する多くの分野に利用可能である。例えば、印刷版について具体的に説明すると、アルミ基板の上にレーザー吸収性アブレーション層、シリコン樹脂層を積層した構成の材料がデジタル オン デマンド印刷用に注目を受けている。ハイパワーレーザーを上記材料に照射してレーザー吸収層（光熱変換層）の熱分解反応等によるアブレーションを起こさせ、次いで処理液によりシリコン樹脂層（インキ反発性）を除去することにより、インキ付着性（反発性）画像を形成し、印刷する方法である。この材料の光熱変換性アブレーション層に本発明における光熱変換材料を用いることが可能である。

【0030】また、透明プラスチック基板（例えば、ポリカーボネート基板）の上に本発明の光熱変換材料を塗布、積層した材料は、レーザー光の熱作用により光熱変換材料層そのものが溶融、熱分解等の作用により記録され、光反射率変化を起こすので、光ディスク、光カード等の用途にも応用することが可能である。また、感熱発色記録紙の場合、レーザー光から変換された熱を利用して色素前駆体の発色を起こさせるものであり、光から変換された熱だけを利用する点で上記レーザー熱転写と共通する。

【0031】

【実施例】

*

<実施例1>

(光熱変換層の作成)

下記光熱変換層用塗布液を調整した。

赤外線吸収性シアニン色素 (下記の構造式 1)

0. 3 重量部

合成雲母

0. 1 重量部

(スズライト 4 0 H、エムアールアイ (MR I 社製)

ポリビニルアルコール

6 重量部

(ボパール、タイプ 2 0 5、クラレ (株) 製)

イソプロピルアルコール

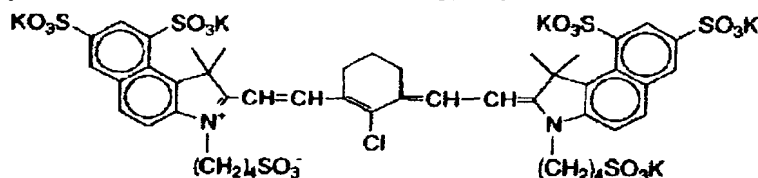
5 重量部

イオン交換水

2 0 重量部

上記の成分を、スターラーで攪拌下に混合して、光熱変換層用塗布液を調整した。

* 【化 1】



【0 0 3 3】支持体の準備

厚さ 7 5 μm のポリエステルテレフタレートの上に、下塗り層として、スチレン-ブタジエン共重合体 (厚さ 0. 5 μm)、ゼラチン (厚さ 0. 1 μm) をこの順に設けたフィルムを、熱転写シート用支持体として準備した。

【0 0 3 4】この支持体の上に、上記の光熱変換層用塗布液を回転塗布機 (ホエラー) を使用して 1 分間塗布し、塗布物を 1 0 0 °C のオープン中で 2 分間乾燥して、光熱変換層を作成した。この光熱変換層を走査型電子顕微鏡により断面観察したところ、平均膜厚 0. 2 5 μm ※

※であった。また、分光光度計による 8 3 0 nm における吸光度を測定したところ 1. 6 であった。

【0 0 3 5】< 比較例 1 > 光熱変換層用塗布液中に雲母を使用しない他は、実施例 1 と同様にして光熱変換層を作成した。この光熱変換層を走査型電子顕微鏡により断面観察したところ、平均膜厚 0. 3 μm であった。また、分光光度計による 8 3 0 nm における吸光度を測定したところ 1. 4 であった。

【0 0 3 6】< 実施例 2 > 実施例 1 で作成した光熱変換層上に、画像形成層を設けて熱転写シートを作成した。

画像形成層塗布液用母液の調整

ポリビニルブチラール

(電気化学工業株式会社製 デンカブチラール # 2 0 0 - L)

の 2 0 重量% 溶液 (溶媒: n-プロピルアルコール)

6 3 重量部

色材 (マゼンタ顔料、東洋インキ株式会社製、

リオノールレッド 6 B 4 2 9 0 G、C. I. P i g m e n t

R e d 5 7 : 1)

1 2 重量部

分散助剤 (ICI 株式会社製、ソルスバース S-2, 0 0 0)

0. 8 重量部

n-プロピルアルコール

6 0 重量部

ガラスビーズ

1 0 0 重量部

上記成分を、ペイントシェーカー (東洋精機株式会社製) を使用して 2 時間分散処理し母液を調整した。

★ 【0 0 3 7】

★ 40

画像形成層塗布液の調整

上記の画像形成層塗布液用母液

1 0 重量部

n-プロピルアルコール

6 0 重量部

界面活性剤 (大日本インキ株式会社製、

メガファック F-1 7 6 P F)

0. 0 5 重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、マゼンタ画像形成層塗布液を調整した。上記の熱転写シート用支持体に設けた光熱変換層上に、マゼンタ画像形成層塗布液を回転塗布機 (ホエラー) を使用して 1 分間塗布し、塗布物を 1 0 0 °C のオープン中で 2 分間乾燥して、画像

形成層を作成した。この画像形成層を走査型電子顕微鏡により断面観察したところ、平均膜厚 0. 2 5 μm であった。

【0 0 3 8】< 比較例 2 > 比較例 1 の雲母を含有しない光熱変換層上に、実施例 1 と同様にして画像形成層を設

け、熱転写シートを作成した。

* * 【 0 0 3 9 】

(受像要素の作成)

受像層用塗布液の調整

受像第 1 層塗布液

ポリ塩化ビニル

(日本ゼオン (株) 製、ゼオン 2 5)

9 重量部

界面活性剤

(大日本インキ (株) 製、メガファック F-1 7 7 P)

0. 1 重量部

メチルエチルケトン

1 3 0 重量部

トルエン

3 5 重量部

シクロヘキサン

2 0 重量部

ジメチルフォルムアミド

2 0 重量部

【 0 0 4 0 】

受像第 2 層塗布液

メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸共重合体

(三菱レーヨン (株) 製、ダイナール BR-7 7)

1 7 重量部

アルキルアクリレート／アルキルメタクリレート共重合体

(三菱レーヨン (株) 製、ダイナール BR-6 4)

1 7 重量部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(新中村化学 (株) 製、A-TMMT)

2 2 重量部

界面活性剤

(大日本インキ (株) 製、メガファック F-1 7 7 P)

0. 4 重量部

メチルエチルケトン

1 0 0 重量部

バイドロキノンモノメチルエーテル

0. 0 5 重量部

2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン

(光重合開始剤)

1. 5 重量部

【 0 0 4 1 】 受像層の塗布

厚さのポリエステルテレフタレート (PFT) フィルムを支持体として、回転塗布機 (ホエラー) を使用して上記受像第 1 層塗布液を塗布し、1 0 0℃のオープン中で 2 分間乾燥した。得られた第 1 層の膜厚は 1 μ m であった。この第 1 層上に、第 2 層用塗布液を用いて同様の方法により塗布し、乾燥膜厚 2 6 μ m の受像第 2 層を積層し、受像要素を得た。

【 0 0 4 2 】 上記の熱転写シートと受像要素を用い、下記の条件でレーザー熱転写記録を行った。

半導体レーザー波長 : 8 3 0 μ m

光熱変換層上でのビーム径 : 7 μ m

膜面上でのレーザーパワー : 1 1 0 mW

レーザー走査 : 直径 2 0 c m の円筒型ドラム

の外周面に受像要素、その上に熱転写シートを接触さ

せて密着、固定し、走査速度 8 m/秒、副走査ピッチは 5 μ m

【 0 0 4 3 】 試験の結果、比較例 2 の熱転写シートを用いた場合、線幅が 6 μ m であるのに対し、実施例 2 の熱転写シートを用いた場合、線幅が 7 μ m と比較例 2 の場合に比較して 2 0 % 近くの感度向上を示した。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、光熱変換層中にレーザー吸収色素およびバインダーと水膨潤性の合成雲母等の層状の無機化合物とを有するので、レーザー光の吸収率が高く、光熱変換層の感度が向上する。このため、光熱変換層の厚みを薄くでき、あるいは光熱変換層における高価なレーザー吸収色素の含有量を少なくできるためコストダウンを図ることができる。